

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-271941

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl. G03C 7/42
G03D 5/04

(21)Application number : 10-077414

(71)Applicant : KONICA CORP

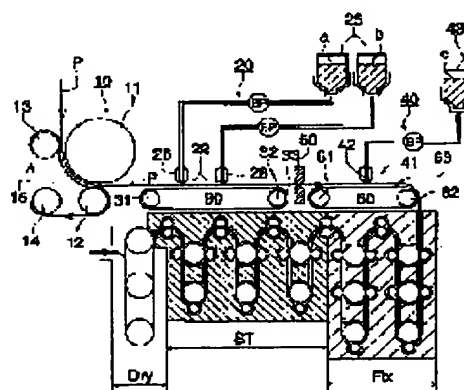
(22)Date of filing : 25.03.1998

(72)Inventor : SATAKE WATARU

(54) AUTOMATIC DEVELOPING MACHINE FOR SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND PROCESSING METHOD THEREFORE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an automatic developing machine and a processing method for a silver halide photographic sensitive material by which the processing stability of bleaching liquid is improved, to put it concretely, the bleaching liquid is not deposited to a processing tank and the like and it is not deteriorated caused by contamination firstly, bleaching performance becomes excellent and processing can be quickly executed secondly, fogging density is reduced and irregularity is prevented from occurring thirdly and the automatic developing machine can be made compact lastly.

SOLUTION: This automatic developing machine for a silver halide photographic sensitive material is provided with at least three processes being the developing process, the bleaching process and the fixing process. Besides, it is provided with a process that the bleaching liquid C is applied. Then, the film surface pH of the photosensitive material P is $\cdot 7.0$ before it arrives at the applying process and the weight thereof is decreased to 3.0 to 150 g/m² after it is dried.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 7 1 9 4 1

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶

G03C 7/42

G03D 5/04

識別記号

庁内整理番号

F I

G03C 7/42

G03D 5/04

技術表示箇所

2

審査請求 未請求 請求項の数 2 5 O L (全 2 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 7 7 4 1 4

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 2 7 0

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

(72) 発明者 佐竹 亘

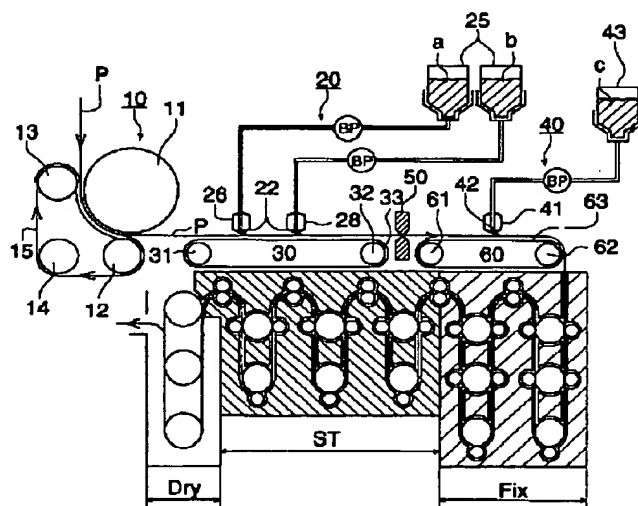
東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機およびハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、まず第一には漂白液の処理安定性が改良され、具体的には処理タンク等への析出がなく、液のコンタミによる劣化がない、第2には、漂白性能に優れ、迅速処理が可能になる、第3には、カブリ濃度の低減やムラの発生を防止でき、第4には自動現像機のコンパクト化が可能な、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機及びハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供することにある。

【解決手段】 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも3工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機において、漂白液を塗布する工程を有し、塗布工程に達する前の感光材料の膜面pHが7.0以上であり、かつ乾燥後の重量減が3.0~150g/m²となる構成を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機において、漂白液を塗布する工程を有し、塗布工程に達する直前の感光材料の膜面 pH が 7.0 以上であり、かつ該塗布工程に達する直前の感光材料の乾燥後の重量減が 3.0 ~ 150 g/m² となる構成を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 2】 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口の形状が、スリットであることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 3】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

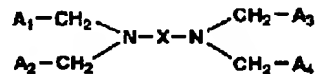
【請求項 4】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 45℃ 以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 5】 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口からの総処理液供給量を、前記感光材料 1 m² あたり 10 ml ~ 250 ml に設定することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 6】 前記漂白液が下記一般式 (A)、(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【化 1】

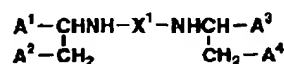
一般式(A)



【式中、A₁、A₂、A₃ 及び A₄ はそれぞれ同一でも異なってもよく、-CH₂OH、-COOM または -PO₃(M)₂ を表わす。M、M₁ 及び M₂ はそれぞれ水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はアンモニウム基を表わす。X は炭素数 2 ~ 6 の置換もしくは未置換のアルキレン基を表わす。】

【化 2】

一般式(I)

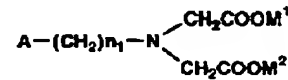


【式中、A¹、A²、A³、及び A⁴ はそれぞれ -CH₂OH、-PO₃(M)₂、または -COOM を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。M はカチオン

を表わす。X¹ は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基または -(B¹O)_n-B¹- を表わす。n は 1 ~ 8 の整数を表わし、B¹ 及び B¹ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。B¹ 及び B¹ はそれぞれ炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表す。】

【化 3】

一般式(II)

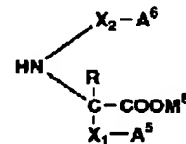


【式中、n₁ は 1 または 2 を表わし、A は -COOM¹、-OH、-NH₂ または -PO₃(M¹)₂ を表わす。

M¹、M²、M³ はそれぞれ水素イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンまたは有機アンモニウムイオンを表わす。】

【化 4】

一般式(III)



【式中、A⁵、A⁶ はそれぞれ -COOM¹、-PO₃(M¹)₂、-SO₃M¹、ヒドロキシル基またはメルカプト基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。M⁵、M⁶ はそれぞれカチオンを表わす。R は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、X₁、X₂ はそれぞれ二価の脂肪族基、二価の芳香族基または脂肪族基及び芳香族基よりなる二価の連結基を表す。】

【請求項 7】 前記漂白液が下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

一般式 (B)



【式中、A は n 価の有機基を表し、n は 1 ~ 6 の整数を表し、M はアンモニウム、アルカリ金属又は水素原子を表す。】

【請求項 8】 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機において、気相を介して漂白液を供給する処理液供給手段を有し、漂白工程に達する前の感光材料の膜面 pH が 7.0 以上であり、かつ乾燥後の重量減が 3.0 ~ 150 g/m² となる構成を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 9】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 8 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 1 0】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 4 5℃以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 1 1】 前記漂白液の液供給手段から気相を介して供給する処理液の量を、前記感光材料 1 m²あたり 1 0 m l ～ 2 5 0 m l に設定することを特徴とする請求項 9 ～ 1 0 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 1 2】 前記漂白液が前記一般式 (A)、
(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 9 ～ 1 1 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 1 3】 前記漂白液が前記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする請求項 9 ～ 1 2 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【請求項 1 4】 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、漂白液を塗布手段によって供給し、塗布工程に達する前の感光材料の膜面 pH が 7. 0 以上であり、かつ乾燥後の重量減が 3. 0 ～ 1 5 0 g / m²であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 1 5】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱することを特徴とする請求項 1 4 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 1 6】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 4 5℃以上に加熱することを特徴とする請求項 1 4 又は 1 5 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 1 7】 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口からの総処理液供給量を、前記感光材料 1 m²あたり 1 0 m l ～ 2 5 0 m l とすることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 1 8】 前記漂白液が下記一般式 (A)、
(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 7 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 1 9】 前記漂白液が下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 8 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 0】 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、気相を介して漂白液を供給し、漂白工程に達する前の感光材料の膜面 pH が 7. 0 以上で

あり、かつ乾燥後の重量減が 3. 0 ～ 1 5 0 g / m²であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 1】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 2 0 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 2】 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 4 5℃以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする請求項 2 0 又は 2 1 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 3】 前記気相を介して供給する漂白液の量が、前記感光材料 1 m²あたり 1 0 m l ～ 2 5 0 m l であることを特徴とする請求項 2 0 ～ 2 2 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 4】 前記漂白液が下記一般式 (A)、
(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 2 0 ～ 2 3 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 2 5】 前記漂白液が下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする請求項 2 0 ～ 2 4 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、簡略化のため単に感光材料または感材ともいう）を処理するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機（以下、簡略化のために自動現像機、自現機または現像機と呼ぶこともある）及びハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関し、詳しくは迅速処理が可能で特に漂白性能に優れ、漂白かぶりが発生しにくく、処理タンク中で発生するタールによる汚れが生じないハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機及びハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、例えばローラー搬送機構で搬送し、現像槽、漂白槽、定着槽等の処理槽に貯留されている充分な量の処理液中に所定時間浸漬させて処理している。このハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理によって、処理槽に貯留された処理液中の有効成分を消費することによる疲労劣化と漂白槽以降は全浴の成分が感材によって持ち込まれるため不要な前浴成分によって有効成分の希釈や劣化を生じる。特に漂白液には、現像液成分が混入してくることから不要な現像主薬成分が蓄積し、漂白剤と酸化還元反応をすることで漂白剤をいたずらに消費してしまうとともに現像主薬成分自身はタール化して処理タンク壁面への析出

や感材表面への付着汚れを引き起こす。さらに、アルカリ成分が持ち込まれることにより漂白液の pH が上昇するため漂白能力が低下することが問題であった。一般的に疲労による劣化を補うためにフレッシュな液を一定量補充する方式を採用しているが、漂白液中の持ち込み現像液成分を減らすためには、この補充量を多くすることや、補充液中の漂白剤を濃厚化することで対応しているが廃液量が増大したり、廃液固形成分が増加するため環境負荷が大きくなり好ましい解決策とは言えない。また現像主薬によって還元消費された漂白剤を酸化回復するために漂白液をエアレーションさせる機構を備えた機械もあるが、装置が複雑化するとタールの発生を助長することから好ましくない。さらにアルカリの混入に対しては、大量のバッファー剤を漂白液に添加することで解決してきたがこれも漂白性能の劣化を招くためさらなる漂白剤の濃厚化が必要となる。

【 0 0 0 3 】 こうした問題を解決するために、少量の処理液で処理し、疲労した液を常に新しい液に交換できる方式として特開平 2 - 9 9 9 4 5 号公報に記載されているように、ハロゲン化銀写真感光材料の搬送路に塗布ローラーを配置し、この塗布ローラーに処理液を供給する供給ローラーを設け、この供給ローラーと塗布ローラーの間に処理液溜まりを設け、塗布ローラーの回転により処理液をハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に塗布供給するものが提案されている。また、特開平 9 - 4 3 8 1 4 号公報では気相を介して現像処理液を供給する方式が提案されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】ところで、いずれの場合でも実際には発色現像液についての記載がほとんどであり、漂白工程のような前浴からの持ち込みによる弊害を考慮したものではない。特開平 2 - 9 9 9 4 5 号に記載されているように発色現像液でのローラー塗布方式は感材がドライの状態では搬送されてくるので、塗布が均一になりやすい。しかるに、漂白工程のようにあらかじめ発色現像工程を行っているような系では、感材が前浴の成分を持ち込むため塗布表面での液の浸透や置換がうまく行われないことが新たに問題となった。特に、発色現像液のような高アルカリの溶液から漂白液のように比較的低 pH の溶液になる系では塗布むらによるかぶり濃度がムラになって発生しやすくなる。また、特開平 9 - 4 3 8 1 4 号に記載されているような気相を介した方法でも発色現像液では特に問題はないが、漂白液のような前浴からの持ち込み成分である発色現像主薬と漂白剤との反応により不要な反応（かぶり）が生じてしまう系ではうまく機能しないことがわかった。

【 0 0 0 5 】 本発明は、このような実状を考慮してなされたもので、本発明の目的は、まず第一には漂白液の処理安定性が改良され、具体的には処理タンク等への析出がなく、液のコンタミによる劣化がない、第 2 には、漂

白性能に優れ、迅速処理が可能になる、第 3 には、カブリ濃度の低減やムラの発生を防止でき、第 4 には自動現像機のコンパクト化が可能な、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機及びハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【 0 0 0 7 】 1. 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機において、漂白液を塗布する工程を有し、塗布工程に達する直前の感光材料の膜面 pH が 7. 0 以上であり、かつ該塗布工程に達する直前の感光材料の乾燥後の重量減が $3. 0 \sim 150 \text{ g/m}^2$ となる構成を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【 0 0 0 8 】 2. 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口の形状が、スリットであることを特徴とする 1 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【 0 0 0 9 】 3. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする 1 又は 2 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【 0 0 1 0 】 4. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 45°C 以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【 0 0 1 1 】 5. 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口からの総処理液供給量を、前記感光材料 1 m^2 あたり $10 \text{ ml} \sim 250 \text{ ml}$ に設定することを特徴とする 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

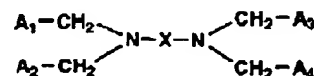
【 0 0 1 2 】 6. 前記漂白液が下記一般式 (A)、

(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【 0 0 1 3 】

【化 5】

一般式(A)

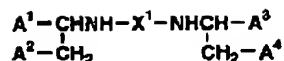


【 0 0 1 4 】 【式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COO M}$ 又は $-\text{PO}_3 \text{M}$ 、 M 、 M_1 、 M_2 を表わす。 M 、 M_1 及び M_2 はそれぞれ水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はアンモニウム基を表わす。 X は炭素数 2 ～ 6 の置換もしくは未置換のアルキレン基を表わす。】

【0 0 1 5】

【化 6】

一般式(I)

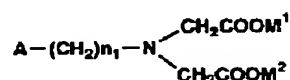


【0 0 1 6】〔式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 はそれぞれ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}$ 、(M^6)、または $-\text{COOM}$ を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M はカチオンを表わす。 X^1 は炭素数 2～6 のアルキレン基または $-(\text{B}^1\text{O})_n-\text{B}^1-$ を表わす。 n は 1～8 の整数を表わし、 B^1 及び B^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 B^1 及び B^1 はそれぞれ炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。〕

【0 0 1 7】

【化 7】

一般式(II)

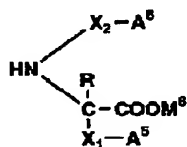


【0 0 1 8】〔式中、 n_1 は 1 または 2 を表わし、 A は $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-\text{PO}$ 、(M^1)、を表わす。 M^1 、 M^2 、 M^3 はそれぞれ水素イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンまたは有機アンモニウムイオンを表わす。〕

【0 0 1 9】

【化 8】

一般式(III)



【0 0 2 0】〔式中、 A^1 、 A^2 、はそれぞれ $-\text{COOM}^1$ 、 $-\text{PO}$ 、(M^1)、 $-\text{SO}_2$ 、 M^1 、ヒドロキシル基またはメルカプト基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよい。 M^1 、 M^1 はそれぞれカチオンを表わす。 R は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ二価の脂肪族基、二価の芳香族基または脂肪族基及び芳香族基よりなる二価の連結基を表す。〕

7. 前記漂白液が下記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする 1～6 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【0 0 2 1】一般式 (B)

 $\text{A}(-\text{COOM})$ 、〔式中、 A は n 価の有機基を表し、 n は 1～6 の整数を

表し、 M はアンモニウム、アルカリ金属又は水素原子を表す。〕

8. 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機において、気相を介して漂白液を供給する処理液供給手段を有し、漂白工程に達する前の感光材料の膜面 pH が 7.0 以上であり、かつ乾燥後の重量減が 3.0～15.0 g/m² となる構成を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

10 【0 0 2 2】9. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする 8 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【0 0 2 3】10. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 45℃ 以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする 8 又は 9 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【0 0 2 4】11. 前記漂白液の液供給手段から気相を介して供給する処理液の量を、前記感光材料 1 m² あたり 10 ml～250 ml に設定することを特徴とする 9～10 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【0 0 2 5】12. 前記漂白液が前記一般式 (A)、(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2 鉄錯塩の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする 9～11 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

【0 0 2 6】13. 前記漂白液が前記一般式 (B) で表される化合物を少なくとも 1 つ含有することを特徴とする 9～12 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機。

30 【0 0 2 7】14. 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも 3 工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、漂白液を塗布手段によって供給し、塗布工程に達する前の感光材料の膜面 pH が 7.0 以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0 0 2 8】15. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱することを特徴とする 14 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0 0 2 9】16. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を 45℃ 以上に加熱することを特徴とする 14 又は 15 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0 0 3 0】17. 前記漂白液を塗布する工程における塗布液の供給出口からの総処理液供給量を、前記感光材料 1 m² あたり 10 ml～250 ml とすることを特徴とする 14～16 のいずれか 1 項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0 0 3 1】18. 前記漂白液が下記一般式 (A)、(I)、(II) または (III) で表される化合物の第 2

鉄錯塩の少なくとも1つを含有することを特徴とする14～17のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0032】19. 前記漂白液が下記一般式(B)で表される化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする14～18のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0033】20. 現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも3工程を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、気相を介して漂白液を供給し、漂白工程に達する前の感光材料の膜面pHが7.0以上であり、かつ乾燥後の重量減が3.0～150g/m²であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0034】21. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を直接加熱する加熱手段を有することを特徴とする20記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0035】22. 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を45℃以上に加熱する加熱手段を有することを特徴とする20又は21記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0036】23. 前記気相を介して供給する漂白液の量が、前記感光材料1m²あたり10ml～250mlであることを特徴とする20～22のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0037】24. 前記漂白液が下記一般式(A)、(I)、(II)または(III)で表される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも1つを含有することを特徴とする20～23のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0038】25. 前記漂白液が下記一般式(B)で表される化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする20～24のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0039】以下、本発明を詳細に説明する。

【0040】[ハロゲン化銀写真感光材料] この発明のハロゲン化銀写真感光材料用自動現像機で処理されるハロゲン化銀写真感光材料の例として、塩化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、沃臭化銀または臭化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料などが挙げられる。

【0041】[処理工程] 本発明の処理工程の構成は、現像工程、漂白工程、定着工程の少なくとも3工程を有することが必須であり、好ましくは以下の具体的な処理工程から構成される。このうち漂白工程は塗布手段による塗布工程で構成されることが必須であるが、その他の現像工程等も塗布手段によるものでも構わない。

【0042】(1) 発色現像→漂白→定着→水洗

(2) 発色現像→漂白→定着→水洗→安定

(3) 発色現像→漂白→定着→安定

(4) 発色現像→漂白→定着→第一安定→第二安定

(5) 発色現像→漂白→漂白定着→定着→第一安定→第二安定

(6) 発色現像→漂白定着→安定

(7) 発色現像→漂白→第一定着→第二定着→安定

(8) 発色現像→漂白→定着→第一安定→第二安定→第三安定

[膜面pH] 本発明の漂白液を塗布する工程に達する前の感光材料は膜面のpHが7.0以上であることが発明の効果を奏する上で必須であり、よりこの好ましくはpH8.0以上であり、さらに好ましくは9.0以上である。

【0043】膜面のpHの測定には、まず漂白工程に達する直前の感材を取り出して、表面の余分な液体をシリコン製のゴムベラを押し当てて除去した後に、65℃に保たれたサーモ機に30分間入れて乾燥させる。その後、この感材表面に市販の表面測定用(フラット型)の電極を押し当てて感材と電極の隙間に水を100μl滴下して数値が安定するまで1分間待ってから測定する。

【0044】[感材の乾燥後の重量] 本発明の漂白液を塗布する工程に達する前の感光材料は乾燥前後での重量が3.0～150g/m²の範囲で減少することが本発明の効果を奏する上で必須であり、より好ましくは10.0～100g/m²の範囲にあることである。

【0045】乾燥での重量減の測定方法は、まず漂白工程に達する直前の感材を取り出して、重量を測定する。その後、この感材を65℃に保たれたサーモ機に30分間入れて乾燥させ、再度重量を測定する。これを単位面積当たりの重量減として計算する。

【0046】[塗布手段] この発明における塗布手段とは、ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面に処理液を一定量塗布供給する手段であり、処理液の満たされたタンクに感光材料を浸漬させ、バルク液からの拡散により成分を感光材料に浸透させる方法や気相を介して処理液を供給する方法は含まない。

【0047】具体的な塗布手段としては、液体をローラ等の部材を介して塗布したりカーテン塗布の如き直接液体を供給する方法がある。部材接触方式、直接液供給方式ではエアドクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、リバースローラーコーター、トランスファーローラーコーター、カーチンコーター、ダブルローラーコーター、スライドホッパー塗布、グラビアコーター、キスロールコーター、ビードコーター、キャストコーター、スプレイコーター、カレンダーコーター、押し出しコーター等が挙げられる。この発明の効果において、特に好ましい方式としては、スクイズコーター、グラビアコーター、含浸コーター、ビードコーター、ブレードコーター等である。

【0048】塗布ローラの処理液との接触角は好ましく

は 45° 以下であり、更に好ましくは $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ であり、供給された適量の塗布液が塗布ローラ上で均一になる点で好ましい。塗布ローラは、SUS等の金属ローラが好ましく、具体的にはステンレススチール(SUS 316L, SUS 316, SUS 304, SUS 303)、チタン(Ti)、黄銅(Bs)等が好ましい。またプラスチックローラや弾性テフロンの場合には、接触角を下げるように活性剤がコーティングされる。また、親水性素材を有する塗布ローラが好ましい。すなわち、6ナイロン、N-メトキシメチルポリアミド、ポリウレタン、ポリアセタール等をラミネートすることも好ましい。コーティングされる活性剤は疎水性のローラに配向して、親水性の基を表面に向けるものが好ましい。従って、両性の界面活性剤あるいはアルキルアミンエチレンオキシド化合物等がコーティングされるのが好ましい。

【0049】塗布ローラの処理液との接触角は、ローラ表面と同じ材質と形成方法で得られた平板試片を用いて「新実験化学講座18 界面とコロイド」97頁(昭和52年10月20日丸善発行)の接触角の測定法で液滴法に基づいて測定する。即ち、鏡面仕上の平滑度をもつ平板試片を測定する液体の飽和蒸気で満たされた容器中に水平に置き、その上へ注射器を用いて微量の液滴をつくる。液滴の大きさは接触径が約3mm以下になるようにする(滴体積が 0.1cm^3 以下であればよいという報告もある)。接触角は一般には測角器のついた読み取り顕微鏡(倍率20倍程度)ではかれる。測定精度は $\pm 1^{\circ}$ であり、なれば $\pm 0.5^{\circ}$ にすることができる。液滴の左右の角度を測り、それが大きく異なる場合はその液滴による測定値は捨てる。液滴をさらに滴量を追加して、あるいは作滴後しばらく放置して測角を行い、角度に変化があるか否かを調べる。また、同一固体表面の異なる数か所で測定を行い、少なくとも10個以上の値をとり、平均値を求める。測定に使用する水は蒸留水を用いるものとする。

【0050】液供給出口の形状が、塗布ローラの軸方向に形成されたスリット状であり、塗布液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。好ましいスリット幅は $0.03\text{mm} \sim 1.0\text{mm}$ であり、幅が狭すぎると均一性が悪くなり、大きすぎると液ダレが発生する。より好ましくは、 $0.05 \sim 0.5\text{mm}$ 更には $0.10 \sim 0.30\text{mm}$ である。

【0051】また、液供給出口を単一とすることができ、この単一の液供給出口により塗布液のたれ等による自動現像機部材の汚れが低減でき、しかも簡単な構造で、ハロゲン化銀写真感光材料の画像形成面に処理液を均一に塗布供給することができる。

【0052】この液供給出口から塗布ローラへの総処理

液供給量は、感光材料 1m^2 当たり $10\text{ml} \sim 250\text{ml}$ に設定しており、処理液供給量が設定より小さいと供給不足であり、設定より大きいと無駄になるが、総処理液供給量を 1m^2 当たり $10\text{ml} \sim 160\text{ml}$ に設定することで、適量の処理液を塗布供給することができ、かつ自動現像機のコンパクト化が可能であり、より好ましくは 1m^2 当たり $50\text{ml} \sim 150\text{ml}$ であり、より適量の処理液を塗布ローラ上に供給することが好ましい。

10 【0053】[加熱手段]加熱手段により加熱された感光材料の温度は、 45°C 以上が好ましく、さらに 60°C 以上が好ましい。また、感光材料の耐熱性や処理の制御容易性から、 95°C 以下が好ましく、特に 80°C 以下が好ましい。

【0054】感光材料を加熱する加熱手段としては、熱ドラムや熱ベルトなどの感光材料と接触して伝導により加熱する伝導加熱手段や、ドライヤーなどの対流により加熱する対流加熱手段や、赤外線や高周波の電磁波などの放射により加熱する放射加熱手段などが挙げられる。

20 【0055】そして、伝導加熱手段の場合、処理される感光材料の乳剤面への悪影響を防止するために、加熱される熱源は処理される感光材料の乳剤を塗布していないベース面側から接触することが好ましい。

【0056】また、この発明において、処理液が感光材料の乳剤面に供給される前に感光材料を加熱する場合、感光材料の露光時の温度による感光性の相違の影響を小さくするために、この感光材料の露光が完了した後に感光材料を加熱することが好ましい。

30 【0057】また、加熱手段はハロゲン化銀写真感光材料の存在情報によって、加熱手段が加熱するように制御する加熱制御手段を有することが、不要な加熱を防止でき好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料を所定の搬送速度で搬送する搬送手段と、加熱手段の加熱部よりも搬送手段の搬送方向上流側の所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在を検出する感光材料検出手段を有し、感光材料検出手段の検出に基づき、加熱制御手段を制御することにより達成できる。この場合の制御は、感光材料検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の非存在から存在を検出してから直ちに、または、40 所定時間経過後から感光材料検出手段が所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在から非存在を検出してから直ちに、または所定時間経過後まで、加熱手段が所定の加熱をするように制御することが好ましい。

【0058】[気相を介しての供給手段]本発明の処理装置の処理液供給手段としては、処理液を感材に気相を介して飛翔させる処理液飛翔手段や、カーテンコートのように、感材に気相を介して処理液を塗布する処理液塗布手段などが挙げられる。処理液を感材に気相を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、スプレーバーのように、圧縮空気やソレノイドによって、処理液に急激な

圧力をかけて、飛翔させるものがあげられる。さらには、圧電素子による体積変動や微量の液の突沸によって、処理液の加圧して処理液を射出する方法がある。より詳しくは、体積変動や微量の液の突沸を発生させ、液体の飛翔の原動力となる駆動素子、前記処理液が加圧される小さな処理液室であるチャンバー、加圧された処理液の出口であるオリフィス、液が補充される液供給装置で形成され、駆動素子による圧力発生により、チャンバー内の処理液に急激な圧力が加わり、処理液供給口から処理液が射出されるものである。

【0059】処理液を乳剤面に供給する具体的手段としては、振動や突沸によるものが挙げられるが、処理液供給手段の耐久性の観点から、振動により処理液を供給するものが好ましい。また、振動を発生させる方法としては電気機械変換手段により変形するものを用いることが好ましく、なかでもピエゾ素子を用いることが好ましい。

【0060】次に液接部の材質について説明する。本発明の液接部とは処理液がストックされているタンクから供給装置によって射出されるまでの経路を構成する部材で、直接処理液に接触する部材のことを言う。これらの部材への処理液の接触角は70度以下であり、具体的には供給装置のチャンバーの入り口、チャンバーの壁面、オリフィスを形成する壁面等であり、特に加圧された液体が接触する部材である。これらの部材の具体的な材質は下記A群、B群、C群に示されるもので、好ましくは{A群}では、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、液晶ポリエステル、ポリイミド樹脂、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイドであり、{B群}では、セラミック、ガラスセラミックではFOTFORM Glass, FOTOFORM OPAL GLASS-Ceramic, FOTOCREAM Glass-Ceramic (Horaガラス)が好ましい。ガラスではFOTFORM Glassが好ましい。また{C群}ではSUS 316、ニッケル、タンタル、クロム、シリコン、二酸化シリコンが好ましい。

【0061】本発明では液接部の表面への接触角が70度以下が好ましい。これによって気泡付着による射出不良等がなくなり、射出安定性が向上する。液接部の表面への接触角はより好ましくは、50度以下10度以上、特に好ましくは35度以下15度以上である。気泡の付着を防止するためには、より好ましくは、チャンバーを形成する素材の表面への接触角が70度以下である。

【0062】{A群}

塩化ビニリデン樹脂

塩化ビニル樹脂

エポキシ樹脂

液晶ポリエステル

ABS樹脂

フェノール樹脂

ポリイミド樹脂

ポリアミドイミド樹脂

メラニン樹脂

アクリル樹脂

ポリエチレン

ポリプロピレン

ポリウレタン

3 酢酸セルロース

10 ポリスチレン

ポリエチレンテレフタレート

ポリフェニレンサルファイド

{B群}

セラミック

ガラスセラミック

{C群}

SUS 316

SUS 306

ニッケル

20 クロム

タンタル

シリコン

二酸化シリコン

炭化シリコン

【漂白処理工程】この漂白処理において、漂白剤が前記一般式(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、一般式

(A)、(I)、(II)、(III)示される化合物の第2鉄錯塩の少なくとも一つを含有する漂白剤の部分液をハロゲン銀写真感光材料に供給される直前に混合することで、液保存安定性が改良され、具体的には液の析出がなく、液の酸化劣化がなく、また2液の混合割合のバラツキ等による処理ムラが防止される。

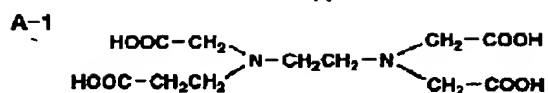
【0063】以下に、前記一般式(A)で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式(A)で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【化9】

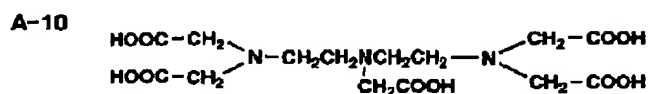
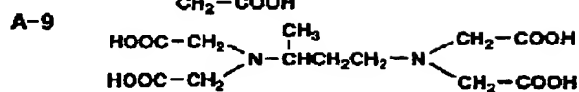
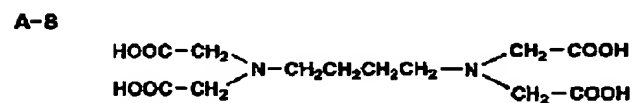
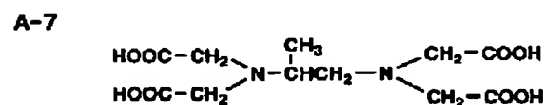
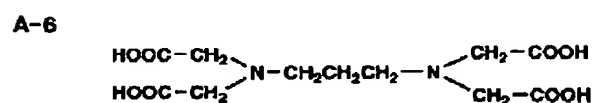
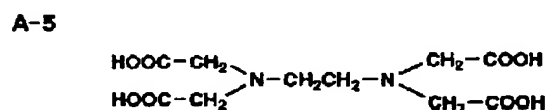
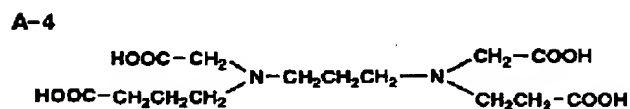
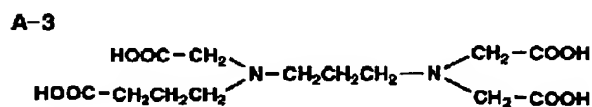
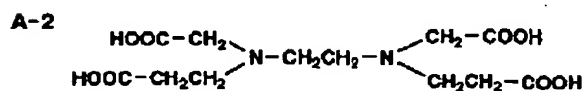
40

15



【 0 0 6 5 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 6 】 これらの中でも、特に好ましい化合物は
(A-10)である。

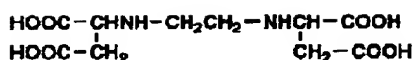
【 0 0 6 7 】 以下に、前記一般式 (II) で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式 (II) で示される化合物はこれらに限定 40
されるものではない。

【 0 0 6 8 】

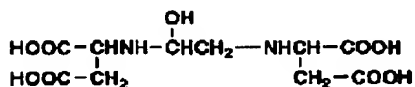
【 化 1 1 】

17

I-1



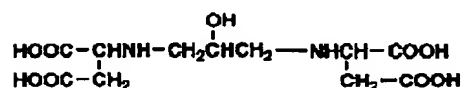
I-2



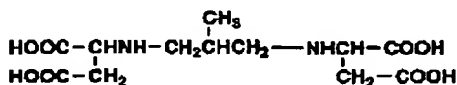
I-3



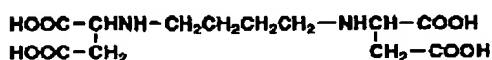
I-4



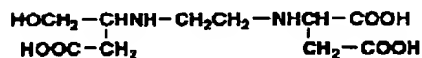
I-5



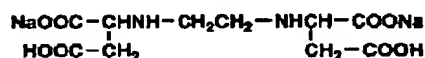
I-6



I-7



I-8



I-9

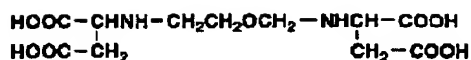


[0 0 6 9]

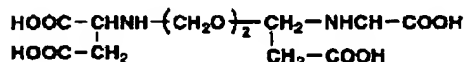
[化 1 2]

18

I-10



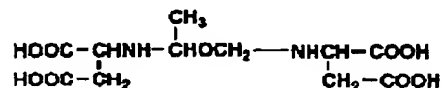
I-11



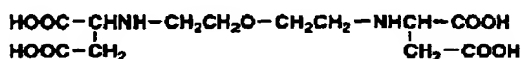
I-12



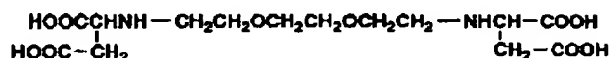
I-13



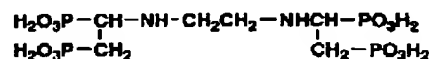
I-14



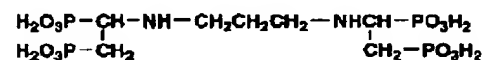
I-15



I-16



I-17



【 0 0 7 0 】 これらの中でも、特に好ましい化合物は (I - 1) 、 (I - 3) 、 (I - 5) 、 (I - 1 5) であり、より好ましい化合物は (I - 1) 、 (I - 3) である。

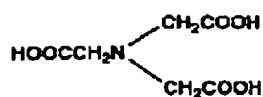
【 0 0 7 1 】 前記一般式で示される化合物は、Z h . O b s h c h . K h i m . , 4 9 , 6 5 9 (1 9 7 9) 、 I n o r g a n i c C h e m i s t r y , V o l . 7 , 2 4 0 5 (1 9 6 8) 、 C h e m . Z r e s t i , 3 2 , 3 7 (1 9 7 8) 、 米国特許 3 , 1 5 8 , 6 3 5 号、特開平 5 - 3 0 3 1 8 6 号等に記載の一般に知られる方法で合成することができる。

【 0 0 7 2 】 以下に、この発明の漂白能を有するハロゲン化銀写真感光材料用処理液及びハロゲン化銀写真感光材料の処理に用いられる前記一般式 (I I) で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式 (I I) で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

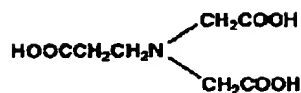
【 0 0 7 3 】

[化 1 3]

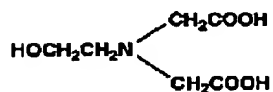
19
II-1



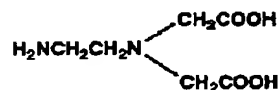
II-2



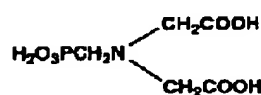
II-3



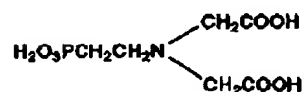
II-4



II-5



II-6



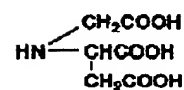
【0074】 これらの中でも、特に好ましい化合物は (II-1)、(II-2)、(II-3) である。

【0075】 以下に、この発明の漂白能を有するハロゲン化銀写真感光材料用処理液及びハロゲン化銀写真感光材料の処理に用いられる前記一般式 (III) で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式 (III) で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

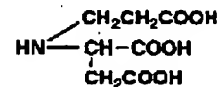
【0076】

【化14】

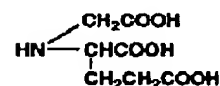
20
III-1



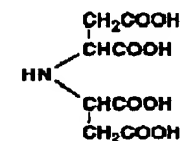
III-2



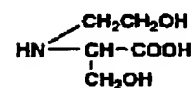
III-3



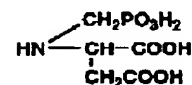
III-4



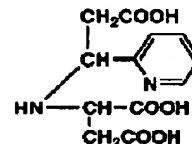
III-5



III-6



III-7



30 【0077】 通常、前記漂白剤は、ナトリウム塩又は、アンモニウム塩、カリウム塩として用いられる。

【0078】 又、漂白液には、下記一般式 (B) で示される有機酸化合物を含有することが好ましい。

【0079】 一般式 (B)

A (-COOM),

〔式中、Aはn価の有機基を表し、nは1～6の整数を表し、Mはアンモニウム、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウム、リチウム等) 又は水素原子を表す。〕

一般式 (B) において、Aで表されるn価の有機基としては、アルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等)、アルケニレン基 (例えばエテニレン基等)、アルキニレン基 (例えばエチニレン基等)、シクロアルキレン基 (例えば1, 4-シクロヘキサンジイル基等)、アリーレン基 (例えばo-フェニレン基、p-フェニレン基等)、アルカントリイル等 [例えば1, 2, 3-プロパントリイル基等)、アレーントリイル基 (例えば1, 2, 3-ベンゼントリイル基等) が挙げられる。

50 【0080】 以上述べたAで表されるn価の基は置換基 (例えばヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等)

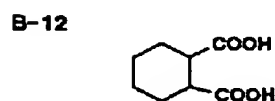
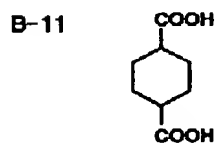
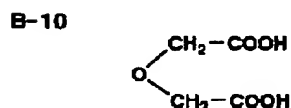
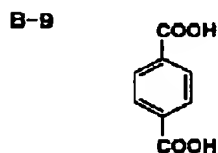
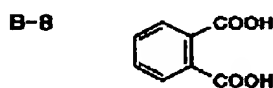
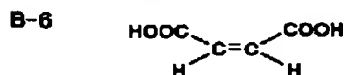
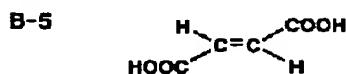
21

を有するものを含む（例えば 1, 2-ジヒドロキシエチレン、ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリイル、メチル-p-フェニレン、1-ヒドロキシ-2-クロロエチレン、クロロメチレン、クロロエチレン等）。

【0081】以下に、一般式（B）で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、この発明で用いることができる一般式（B）で示される化合物はこれらに限定されるものではない。

【0082】

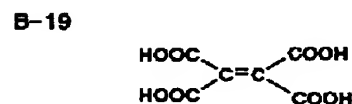
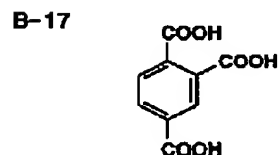
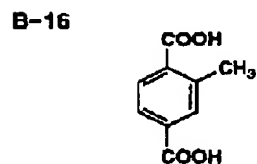
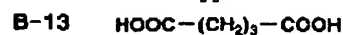
【化15】



【0083】

【化16】

22



【0084】以上の例示化合物の中で、特に好ましいのは例示化合物（B-1）、（B-2）、（B-3）、（B-4）、（B-5）、（B-6）、（B-13）、（B-14）、（B-15）、（B-20）であり、とりわけ好ましいのは、（B-1）、（B-5）、（B-6）、（B-13）、（B-14）、（B-20）である。又、前記の酸の塩としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられるが、保存安定性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。これらの有機酸又はその塩は、単独で用いることもできるし2種以上を併用することも可能である。

【0085】又、漂白液には、再ハロゲン化剤を含有しても良い。再ハロゲン化剤としては公知のものを使用できるが、例えば、臭化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等の化合物が挙げられる。

【0086】前記有機酸第2鉄錯塩の添加量は漂白剤を含有する部分液1リットル当たり0.1モル～2.0モルの範囲で含有することが好ましく、より好ましくは0.15モル～1.5モル／リットルの範囲である。

【0087】漂白液には、特開昭64-295258号明細書に記載のイミダゾール及びその誘導体又は同明細書記載の一般式【I】～【IX】で示される化合物及びこ

これらの例示化合物の少なくとも一種を含有することにより迅速性に対して効果を奏し得る。

【0088】上記の促進剤の他、特開昭62-123459号明細書の第51頁から第115頁に記載の例示化合物及び特開昭63-17445号明細書の第22頁から第25頁に記載の例示化合物、特開昭53-95630号、同53-28426号公報記載の化合物も同様に用いることができる。

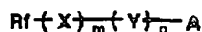
【0089】漂白液のpHは6.0以下が好ましく、より好ましくは1.0以上5.5以下にすることである。 10

【0090】この発明の漂白処理液には、下記一般式【I】、または【SI】、または【SII】で示される化合物、または水溶性シロキサン系化合物から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0091】

【化17】

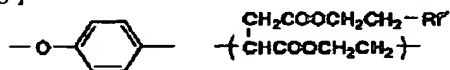
一般式【I】



【0092】式中、Rfは少なくとも1つのフッ素原子を含有する飽和、または不飽和のアルキル基を表し、好ましくは炭素数4～12、さらに好ましくは炭素数6～9のアルキル基である。Xはスルホンアミド、 20

【0093】

【化18】



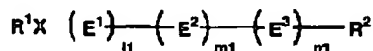
【0094】等が挙げられ、Yはアルキレンオキシド基、アルキレン基等が挙げられる。Rf'は少なくとも1つのフッ素原子を含有する飽和、または不飽和の炭化水素基を表す。さらにAは-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-OPO₃(M₁)(M₂)、-PO₃(M₁) 30

(M₂)等の親水基を表し、好ましくは-SO₃Mが挙げられる。M、M₁、M₂はH、Li、K、NaまたはNH₄を表し、好ましくはLi、K、Na最も好ましくはLiである。mは0または1、nは0または1～10の整数を表し、好ましくはm=0、n=0である。

【0095】

【化19】

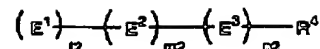
一般式【SI】



【0096】式中、R¹は水素原子、脂肪族基、アシル基を表し、R²は水素原子、脂肪族基を表す。E¹はエチレンオキシド、E²はプロピレンオキシド、E³はエチレンオキシドを表し、Xは酸素原子または-R¹N-基でR¹は脂肪族基、水素原子または 40

【0097】

【化20】

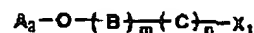


【0098】を表し、R⁴は水素原子または脂肪族基を表す。l₁、l₂、m₁、m₂、n₁、n₂は各々0～300の値を表す。

【0099】

【化21】

一般式【SII】



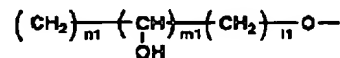
【0100】式中、A₁は1価の有機基、例えば炭素数が6～50、好ましくは6～35のアルキル基（例えば、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシル等の各基）または炭素数が3～35のアルキル基または炭素数が2～35のアルケニル基で置換されたアニール基である。また、A₁がアルキル基又はアルケニル基で置換されたアニール基の場合、沸騰原子を置換したものを含む。

【0101】アニール基上に置換する好ましい基としては、炭素数が1～18のアルキル基（例えば、メチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルまたはドデシル等の非置換アルキル基）、ベンジル、フェネチル等の置換アルキル基または炭素数2～20のアルケニル基（例えば、オレイル、セチル、アリル基等の非置換のアルケニル基、スチリル基等の置換されたアルケニル基）が挙げられる。アリール基としてはフェニル、ピフェニルまたはナフチル等の各基が挙げられ、好ましくはフェニル基である。アリール基に置換する位置としては、オルト、メタ、パラ位のいずれでもよく、複数の基が置換できる。

【0102】BまたはCはエチレンオキシド又はプロピレンオキシドまたは

【0103】

【化22】



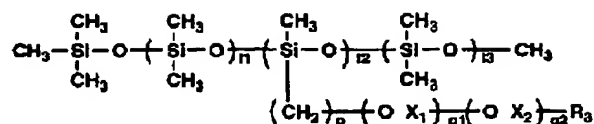
【0104】を表わす（但し、n₁、m₁及びl₁はそれぞれ0、1、2または3を表わす。）m及びnは0～100の整数を表わす。X₁は水素原子またはアルキル基、アラルキル基、アリール基であり、例えばA₁で説明した基が挙げられる。

【0105】水溶性シロキサン系化合物としては、下記一般式【SU-I】で示される化合物が好ましい。

【0106】

【化23】

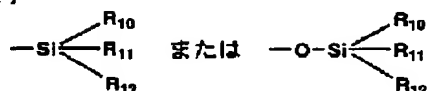
一般式〔SU-I〕



【0107】式中、R₃は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルキル基、アルコキシ基、

【0108】

【化24】

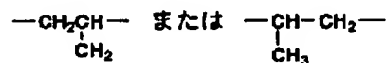


【0109】を表わす。R₁₀、R₁₁及びR₁₂はそれぞれ水素原子または低級アルキル基を表わし、R₁₀、R₁₁及びR₁₂はそれぞれ同一でも異なってもよい。l、m及びpはそれぞれ0～30の整数を表わし、q、r及びsはそれぞれ0または1～30の整数を表わす。

【0110】

【化25】

X₁ 及び X₂ は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



【0111】を表わす。

【0112】具体例は、特開平4-299340号公報明細書に記載されているが、一般式〔I〕、〔SI〕、〔SII〕で表される化合物、水溶性シロキサン化合物の特に好ましい具体例を以下に示す。

【0113】

【化26】

〔I〕-1 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$

〔I〕-2 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$

〔I〕-3 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$

〔I〕-4 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOK}$

〔I〕-5 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$

〔I〕-6 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$

〔I〕-7 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$

〔I〕-8 $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$

〔I〕-9 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_4\text{Cl}$

〔I〕-10 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$

〔I〕-11 $\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$
 $\text{NaO}_3\text{S}-\text{CHCOOCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$

〔I〕-12 C_3H_7
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{COOK}$

〔I〕-13 C_3H_7
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{Na}_2$

〔I〕-14 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}_2$

【0114】上記一般式〔I〕で表わされる化合物のうち、最も好ましいものは、〔I〕-1、〔I〕-2、

〔I〕-4、〔I〕-9で表わされる化合物である。

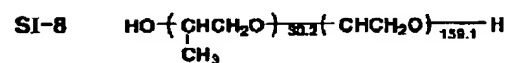
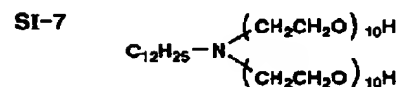
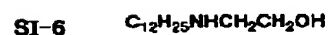
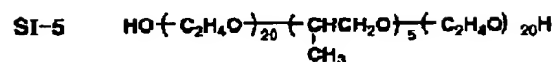
【0115】これら化合物は通常の方法で合成でき、市販品としても入手できる。

40 【0116】

【化27】

27

(一般式〔SI〕で表される化合物)

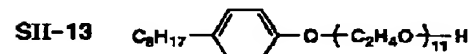
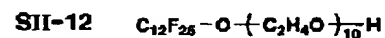
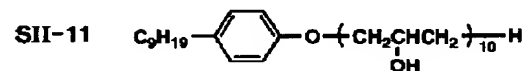
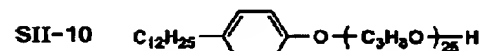
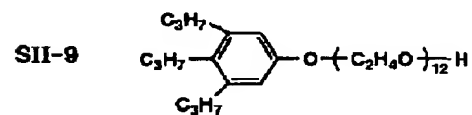
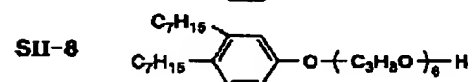
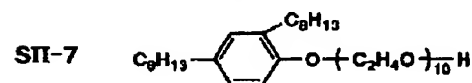
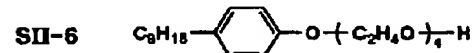
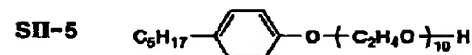
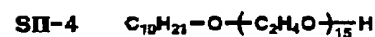
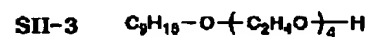
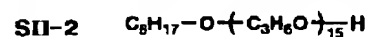
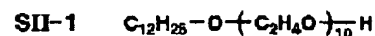


【 0 1 1 7 】

【 化 2 8 】

28

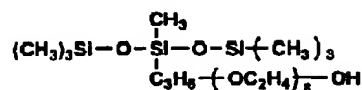
(一般式〔SII〕で表される化合物)



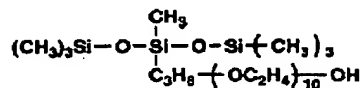
30 【 0 1 1 8 】

【 化 2 9 】

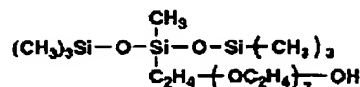
SU-I-1



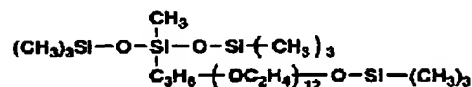
SU-I-2



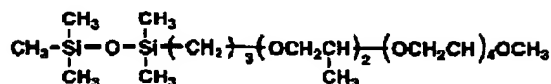
SU-I-3



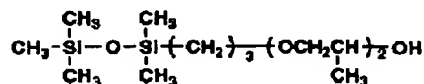
SU-1-4



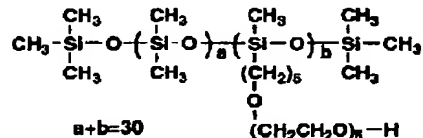
SU-I-5



SU-I-6



SU-1-7



【実施例】以下実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

〔装置〕図１は、実施例１の自現機的主要部の概略構成図である。処理液により処理されるハロゲン化銀写真感光材料Ｐの搬送経路上流には、ハロゲン化銀写真感光材料Ｐを加熱する加熱手段１０がある。加熱手段１０には、加熱ドラム１１がある。また、加熱ドラム１１の下側に出口側ローラー１２がある。加熱ドラム１１の左側に入口側ローラー１３がある。出口側ローラー１２の左側で入口側ローラー１３の上側に圧着ベルト駆動ローラー１４がある。圧着ベルト１５が、出口側ローラー１２、入口側ローラー１３及び圧着ベルト駆動ローラー１４に架け渡され、加熱ドラム１１の周面の９０°の区間に渡って加熱ドラム１１に圧接されながら動くことにより、加熱ドラム１１に感光材料Ｐの乳剤面を圧着して搬送させる。これらにより、感光材料Ｐは加熱される。

発色現像液塗布手段 20 とさらにそれに続く漂白液塗布手段 40 がある。発色現像液塗布手段 20 は、感材 P を処理する現像液 a を収容する処理液容器 25 を有する。処理液容器 25 は外気に対して密閉されており、フレキシブルな容器である。処理液供給手段 26 としてはスリット状コーターを使用する。これにより、処理液供給手段 26 が、加熱手段 10 により加熱された感材 P の乳剤面に第 1 の現像液 a を供給する。

【０１２２】引き続き、第２の現像液ｂを同様にして感光材料Ｐの乳剤面にチューブポンプ（ＢＰ）にて処理液供給手段２８としてはスリット状コーターで供給する。現像液ａの供給後２．０秒後に現像液ｂが供給される。

【０１２３】その後、漂白液cを同様にして外気と密閉したフレキシブル容器４３より感光材料Ｐの乳剤面にチューブポンプ（ＢＰ）にて処理液供給手段４１としてはスリット状コーターで供給する。発色現像工程の後に余分な処理液を除去するスクイズ５０を設けてある。

【０１２４】処理液供給手段２６、２８、４１により現像液ａ、ｂ、漂白液を供給される所の感材の搬送経路上流側から下流側にかけて加熱する第２加熱手段３０と第

3 加熱手段 6 0 がある。第 2 加熱手段 3 0 には、加熱ローラー 3 1、駆動ローラー 3 2、加熱ベルト 3 3 がある。第 3 加熱手段 6 0 には、加熱ローラー 6 1、駆動ローラー 6 2、加熱ベルト 6 3 がある。加熱ベルト 3 3、6 3 はそれぞれ加熱ローラー 3 1、6 1 と駆動ローラー 3 2、6 2 に掛け渡されている。加熱ローラー 3 1 は、処理液供給手段 2 6、2 8 により処理液 N 1 を供給される先の感材 P の搬送経路上流側にあり、加熱ベルト 3 3 を加熱する。同様に加熱ローラー 6 1 は、処理液供給手段 4 1 により処理液 N 2 を供給される先の感材 P の搬送経路上流側にあり、加熱ベルト 6 3 を加熱する。加熱ローラー 3 1、6 1 より感材 P の搬送経路下流側にある駆動ローラー 3 2、6 2 は加熱ベルト 3 3、6 3 を駆動させる。これにより、加熱ベルト 3 3、6 3 上で感材 P を加熱する。そして、処理液供給手段 2 6、2 8、4 1 が加熱手段 3 0、6 0 により加熱されている最中のハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面に処理液を供給する。このようにして、処理液供給手段 2 6、2 8 により現像液を供給されて現像処理が終了したのち処理液供給手段 4 1 によって漂白液を供給され漂白処理が行われたのちに感材 P は定着処理槽 F I X で定着処理され、安定処理槽 S T

〔処理液容器 (a)、(b)、(c) 内の処理液処方〕

発色現像液 (a)

水	5 0 0 m l
亜硫酸ナトリウム	1 . 0 g
L - システイン	0 . 5 g
p - トルエンスルホン酸ナトリウム	2 0 . 0 g
4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) アニリン硫酸塩	8 0 . 0 g
水を加えて 1 l とし水酸化カリウム又は 5 0 % 硫酸を用いて p H 1 . 5 0 に調整する。	

【 0 1 2 9 】

発色現像液 (b)

水	5 0 0 m l
ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム	3 . 0 g
炭酸カリウム	1 0 0 . 0 g
p - トルエンスルホン酸ナトリウム	1 5 . 0 g
亜硫酸ナトリウム	1 5 . 0 g
臭化カリウム	5 . 0 g
ヨウ化カリウム	0 . 1 g
水を加えて 1 l とし水酸化カリウム又は 5 0 % 硫酸を用いて p H 1 3 . 5 0 に調整した。	

【 0 1 3 0 】

漂白液 (c)

水	4 0 0 m l
例示化合物 A - 6 の第 2 鉄アンモニウム塩	0 . 6 5 m o l
臭化アンモニウム	1 0 0 g
例示化合物 (B - 6)	8 0 g
イミダゾール	1 0 g
3 - メルカプト - 1 , 2 , 4 - トリアゾール	5 g

で安定化处理される。

【 0 1 2 5 】〔加熱条件〕表面温度 8 0 ℃ の加熱ドラム 1 1 により感材乳剤面温度を 8 0 ℃ にする。

【 0 1 2 6 】〔第 2、第 3 加熱条件〕表面温度 8 0 ℃ の加熱ベルト 3 3、6 3 により、それぞれ感材 P の支持体面から加熱し、感材乳剤面を 8 0 ℃ に保つ。

【 0 1 2 7 】〔供給ヘッド〕スリット状コーターの供給ヘッドを使用する。図 2 および図 3 (A)、(B) にスリット状コーターヘッドの 1 例のそれぞれ断面図と外観図を示す。N 2 は処理液、P は感光材料、6 3 は加熱ベルトである。この供給ヘッドは感光材料の搬送方向と垂直である。一方、スリット状コーターの供給ヘッドの他に、細孔状コーターの供給ヘッド (線状ヘッド) を使用することもでき、その場合には、図 5 に示すように処理液供給口 4 2 の細孔の間隔は最近接供給口と縁間距離 2 0 0 μ m である。ハロゲン化銀写真感光材料 1 m² 当たりの各処理液 a、b、c の供給量は各 8 0 m l である。

【 0 1 2 8 】〔感光材料〕通常の方法で露光されたコニカ (株) 製 コニカ カラー L V 1 0 0 カラーネガフィルム 20 を使用

33

34

水を加えて 1 l とし 25 % アンモニア水又は 50 % 硫酸を用いて pH 2.00 に調整した。

【0131】

定着処理液

水	500 ml
チオ硫酸アンモニウム	200 g
亜硫酸ナトリウム	18 g
エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム	2 g
3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	2 g

水を加えて 1 l とし 25 % アンモニア水又は 50 % 硫酸を用いて pH 7.50

に調整した。

【0132】

安定処理液

水	500 ml
m-ヒドロキシベンズアルデヒド	1.5 g
エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム	0.6 g
β -サイクロデキストリン	0.2 g

水を加えて 1 l とし水酸化カリウム又は 50 % 硫酸を用いて pH 7.00 に調

整した。

【0133】

20

〔処理条件〕

処理工程	処理時間	処理温度	補充量 (1 m ² 当たり)
発色現像	60 秒	80℃	160 ml
漂白	20 秒	80℃	80 ml
定着 1	20 秒	40℃	
定着 2	20 秒	40℃	500 ml
安定 1	15 秒	40℃	
安定 2	15 秒	40℃	
安定 3	15 秒	40℃	800 ml
乾燥	30 秒	65℃	

定着 2 → 1、安定 3 → 2 → 1 は多段交流方式で補充を行った。

【0134】上記処理条件で処理を行い、表 1 に示すように漂白工程に入る前の感材の膜面 pH と乾燥後の重量減を調整した。膜面 pH については発色現像終了後に表 1 の pH に調整した溶液（硫酸と水酸化カリウムで調整）に浸漬させて調整した。乾燥後の重量減については上記溶液に浸漬後に乾燥させて調整した。処理後の感材のマゼンタの D_{min} 濃度、D_{max} 部分の 1000 nm での透過吸光度（脱銀性）を測定し、感材表面の濃度ムラの発生は目視で下記評価基準で評価した。

40

○：画像面以外にわずかに濃度ムラが発生している
 △：画像面にわずかに濃度ムラが発生しているがプリント上問題ない
 ×：画像面に濃度ムラが発生して、数コマでプリント上にも観察される
 ××：画像面に濃度ムラが発生して、全コマでプリント上にも観察される
 以上の経過および結果を表 1 に示す。

【0136】

【0135】〈濃度ムラ評価基準〉

【表 1】

◎：濃度ムラが発生していない

実験 No.	浸漬液 pH	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ D _{min}	1000nm 吸光度	濃度 μラ	備考
1-1	2.0	2.3	75	0.82	0.15	××	比較例
1-2	4.0	4.2	81	0.79	0.14	×	比較例
1-3	6.0	6.1	79	0.78	0.13	×	比較例
1-4	7.0	7.2	85	0.75	0.04	○	本発明
1-5	8.0	8.1	71	0.73	0.03	○	本発明
1-6	9.0	9.1	69	0.72	0.03	◎	本発明
1-7	11.0	11.3	63	0.72	0.02	◎	本発明
1-8	13.0	12.8	66	0.73	0.02	◎	本発明
1-9	なし	13.2	89	0.70	0.02	◎	本発明
1-10	11.0	10.9	0.2	0.84	0.10	××	比較例
1-11	11.0	11.1	2.2	0.83	0.11	××	比較例
1-12	11.0	11.2	3.3	0.75	0.03	○	本発明
1-13	11.0	11.3	10.9	0.73	0.02	◎	本発明
1-14	11.0	10.9	50.9	0.72	0.03	◎	本発明
1-15	11.0	11.0	148	0.73	0.03	○	本発明
1-16	11.0	11.2	205	0.81	0.13	×	比較例

【0137】表1から明らかなように、膜面pHと乾燥後の重量減が本発明の範囲にあることでBL性能（漂白性能）として満足する結果が得られた。膜面pHが7.0より低いとBL液の塗布による浸透と液交換がうまく行われず、乾燥減量が3.0g/m²より少ない状態では液の浸透スピードが遅く漂白が充分に行われず、150g/m²より多すぎると漂白液の希釈化が生じて漂白能が低下してしまうことから膜面pHと乾燥後の重量減が本発明の範囲にあることではじめてBL性能として満足する結果が得られた。より好ましい膜面pHの範囲は8.0以上、更には9.0以上である。より好ましい乾燥減量の範囲は10.0～100g/m²の範囲である。

【0138】実施例2

図4は、実施例2の自現機の主要部の概略構成図である。処理液により処理されるハロゲン化銀写真感光材料Pの搬送経路上流には、露光済みのハロゲン化銀写真感光材料Pを加熱する加熱手段10がある。加熱手段10には、加熱ドラム11がある。また、加熱ドラム11の上側に出口側ローラー12がある。加熱ドラム11の左側に入り口側ローラー13がある。出口側ローラー12の左側で入り口側ローラー13の上側に圧着ベルト駆動ローラー14がある。圧着ベルト15が、出口側ローラー12、入り口側ローラー13及び圧着ベルト駆動ローラー14に掛け渡され、加熱ドラム11の周面の90°の区間に渡って加熱ドラム11に圧着されながら動くことにより、加熱ドラム11に感材Pを圧着して搬送させる。これらにより、感材Pは加熱される。

【0139】加熱ドラム11の感材Pの搬送経路下流に現像処理手段70、漂白処理手段80がある。現像処理手段70は、感材Pを処理する現像液aを収容する処理容器75と感材Pを処理する現像液bを収容する処理容器77を有する。漂白処理手段80は感材Pを処理する漂白液cを収容する処理容器85を有する。処理容器75に収容されている現像液aを感材Pに供給する処理液

供給手段76と、処理容器77に収容されている現像液bを感材Pに供給する処理液供給手段78、さらに処理容器85に収容されている漂白液cを感材Pに供給する処理液供給手段88としてはピエゾ式インクジェット方式の線状の供給ヘッドを使用する。これにより、処理液供給手段76と処理液供給手段78が現像液を、処理液供給手段88が漂白液をそれぞれ加熱手段10により加熱された感材Pの乳剤面に気相を介して供給する。感材Pからあふれた処理液は図示してない廃液部に排出される。

【0140】現像処理手段70により発色現像処理され、漂白手段80によって漂白処理された感材Pは定着槽FIXで定着処理され、安定化処理槽STで安定化処理され、乾燥部DRYで乾燥される。

【0141】〔加熱条件〕表面温度80℃の加熱ドラム11により感材乳剤面温度を80℃にする。

【0142】〔第2、第3加熱条件〕表面温度80℃の加熱ベルト33、63により、それぞれ感材Pの支持体面から加熱し、感材乳剤面を80℃に保つ。

【0143】〔供給ヘッド〕ピエゾ式インクジェット方式の線状ヘッドを使用する。この線状の供給ヘッドは感光材料の搬送方向と垂直である。供給口の配列は図5に示すように、2列の千鳥配列である。供給口の間隔は最近接供給口との縁間距離で200μmである。供給口の直径100μm（面積7.85×10⁻³m²）で、1秒間の処理液供給回数7500回、ハロゲン化銀写真感光材料1m²あたりの処理液供給量75mlである。

【0144】〔感光材料〕実施例1と同じ感光材料を用いた。

【0145】〔処理液組成〕実施例1と同じ処理液組成を用いた。

【0146】〔処理条件〕実施例1と同じ処理条件を用いて、同様な実験を行った。

【0147】以上の経過および結果を表2に示す。

【0148】

【表 2】

実験 No.	浸漬液 pH	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ Dain	1000nm 吸光度	濃度 ムラ	備 考
2-1	2.0	2.2	74	0.85	0.17	××	比較例
2-2	4.0	4.2	86	0.82	0.15	×	比較例
2-3	6.0	6.0	78	0.81	0.13	×	比較例
2-4	7.0	7.3	81	0.75	0.04	○	本発明
2-5	8.0	8.2	74	0.75	0.03	○	本発明
2-6	9.0	9.1	69	0.73	0.03	◎	本発明
2-7	11.0	11.3	69	0.73	0.02	◎	本発明
2-8	13.0	12.6	76	0.73	0.02	◎	本発明
2-9	なし	13.1	81	0.71	0.02	◎	本発明
2-10	11.0	10.9	0.2	0.86	0.12	××	比較例
2-11	11.0	11.2	2.3	0.82	0.10	××	比較例
2-12	11.0	11.1	3.5	0.75	0.03	○	本発明
2-13	11.0	11.3	10.8	0.73	0.02	◎	本発明
2-14	11.0	10.8	51.9	0.72	0.03	◎	本発明
2-15	11.0	11.0	144	0.74	0.03	○	本発明
2-16	11.0	11.1	172	0.83	0.13	×	比較例

【0149】表2から明らかなように、膜面 pH と乾燥後の重量減が本発明の範囲内にあることで BL 性能（漂白性能）として満足する結果が得られた。膜面 pH が 7.0 より低いと BL 液の射出による浸透と液交換がうまく行われず、乾燥減量が 3.0 g/m² より少ない状態では液の浸透スピードが遅く漂白が充分に行われず、150 g/m² より多すぎると漂白液の希釈化が生じて漂白能が低下してしまうことから膜面 pH と乾燥後の重量減が本発明の範囲内にあることではじめて BL 性能と

して満足する結果が得られた。

【0150】【実施例3】実施例1の実験 No. 1-9 と実施例2の実験 No. 2-9 において、ハロゲン化銀感光材料を加熱する図1及び図4記載の加熱手段63の温度を以下に示すように変化させ、処理条件を以下のように変更した以外は実施例1又は2と同様な実験を行った。

【0151】

（処理条件）

処理工程	処理時間	処理温度	補充量（1 m ² 当たり）
発色現象	65 秒	70℃	160 ml
漂白	22 秒	表3記載	80 ml
定着1	22 秒	40℃	
定着2	22 秒	40℃	500 ml
安定1	20 秒	40℃	
安定2	20 秒	40℃	
安定3	20 秒	40℃	800 ml
乾燥	20 秒	65℃	

定着 2 → 1、安定 3 → 2 → 1 は多段交流方式で補充を行った。

【0152】以上の経過および結果を表3に示す。

【表3】

【0153】

実験 No.	処理温度	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ D _{min}	1000nm 吸光度	濃度 ムラ
1-9-1	40	13.1	75	0.79	0.05	○
1-9-2	45	13.2	73	0.76	0.05	◎
1-9-3	60	13.3	72	0.72	0.03	◎
1-9-4	80	13.1	69	0.71	0.03	◎
1-9-5	95	13.3	68	0.76	0.05	◎
1-9-6	100	12.8	65	0.77	0.05	○
2-9-1	40	13.4	77	0.81	0.05	○
2-9-2	45	13.2	73	0.75	0.05	◎
2-9-3	60	13.0	72	0.71	0.02	◎
2-9-4	80	13.1	71	0.71	0.02	◎
2-9-5	95	13.2	70	0.72	0.04	◎
2-9-6	100	12.7	65	0.77	0.06	○

【0154】表3から明らかなように、加熱温度を45℃以上にすることで漂白工程で生じる濃度ムラが改良され本発明の効果がより顕著に現れ、より効果的には45～95℃、さらに好ましくは60～80℃の範囲にあることが好ましい。

【0155】実施例4

実施例1の実験No. 1-9と実施例2の実験No. 2

ー9において、ハロゲン化銀感光材料に供給する液量を以下に示すように変化させ、処理する感材をコニカ（株）製LV400カラーネガフィルムに変更した以外は実施例1又は2と同様な実験を行った。結果を表4に示す。

20 【0156】

【表4】

実験 No.	液供給量	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ D _{min}	1000nm 吸光度	濃度 ムラ
1-9-7	5	13.1	85	0.84	0.05	○
1-9-8	10	13.1	90	0.77	0.03	◎
1-9-9	50	13.3	84	0.75	0.03	◎
1-9-10	100	13.2	88	0.74	0.03	◎
1-9-11	150	13.3	85	0.74	0.02	◎
1-9-12	250	13.0	84	0.77	0.02	◎
1-9-13	300	12.9	88	0.83	0.04	○
2-9-7	5	13.3	86	0.86	0.05	○
2-9-8	10	13.0	83	0.78	0.05	◎
2-9-9	50	13.2	82	0.74	0.02	◎
2-9-10	100	13.2	81	0.74	0.02	◎
2-9-11	150	13.1	80	0.73	0.03	◎
2-9-12	250	12.7	85	0.77	0.03	◎
2-9-13	300	12.9	87	0.83	0.05	○

【0157】表4から明らかなように、処理液供給量を10ml/m²～250ml/m²にすることで必要十分な処理液が供給され脱銀性能が向上し、本発明の効果がより顕著に現れ、より効果的には50ml/m²～150ml/m²にあることが好ましい。

【0158】実施例5

実施例1の実験No. 1-9と実施例2の実験No. 2

ー9において、漂白液で使用している例示化合物I-1を以下に示す化合物の等モルに変更して漂白液のpHを2.50に変更した以外は実施例1又は2と同様な実験を行った。結果を表5に示す。

【0159】

【表5】

実験 No.	キレート剤	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ Dmin	1000nm 吸光度	濃度 ムラ
1-9-14	塩化第2鉄	13.1	86	0.87	0.05	○
1-9-15	A-5	13.1	87	0.75	0.03	◎
1-9-16	A-6	13.1	85	0.73	0.02	◎
1-9-17	I-1	13.2	85	0.74	0.02	◎
1-9-18	I-3	13.0	85	0.76	0.02	◎
1-9-19	II-1	12.9	88	0.75	0.03	◎
1-9-20	II-2	13.3	84	0.76	0.03	◎
1-9-21	III-1	13.1	85	0.75	0.03	◎
2-9-14	塩化第2鉄	13.3	87	0.86	0.05	○
2-9-15	A-5	13.0	84	0.75	0.03	◎
2-9-16	A-6	13.2	82	0.74	0.02	◎
2-9-17	I-1	13.2	82	0.74	0.02	◎
2-9-18	I-3	13.1	83	0.75	0.03	◎
2-9-19	II-1	12.9	83	0.76	0.03	◎
2-9-20	II-2	12.9	82	0.75	0.03	◎
2-9-21	III-1	13.1	84	0.76	0.03	◎

【0160】表5から明らかなように、漂白液には一般式(A)、(I)、(II)、(III)で示され化合物の第2鉄錯塩を含有することでマゼンタのDmin上昇を抑制でき本発明の効果がより顕著に現れる。

【0161】実施例6

実施例1の実験No. 1-9と実施例2の実験No. 2

-9において、漂白液で使用している例示化合物B-6を以下に示す化合物の等モルに変更して発色現像後のスクイズを行わなかった以外は実施例1又は2と同様な実験を行った。結果を表6に示す。

【0162】

【表6】

実験 No.	一般式(B) の化合物	膜面 pH	乾燥後の 重量減 (g/m ²)	マゼンタ Dmin	1000nm 吸光度	濃度 ムラ
1-9-22	なし	13.1	95	0.89	0.07	○
1-9-23	酢酸	13.0	97	0.74	0.03	○
1-9-24	B-5	13.1	99	0.73	0.02	◎
1-9-25	B-6	13.1	96	0.73	0.02	◎
1-9-26	B-13	13.0	96	0.74	0.02	◎
1-9-27	B-14	13.2	98	0.75	0.03	◎
2-9-22	なし	13.3	99	0.87	0.08	○
2-9-23	酢酸	13.0	100	0.75	0.03	○
2-9-24	B-5	13.2	103	0.74	0.02	◎
2-9-25	B-6	13.3	102	0.74	0.02	◎
2-9-26	B-13	13.2	101	0.75	0.03	◎
2-9-27	B-14	13.4	100	0.75	0.03	◎

【0163】表6から明らかなように、漂白液には一般式(B)で示され化合物を含有することでマゼンタのDmin上昇をより効果的に抑制できる。

【0164】

【発明の効果】本発明により、まず第一には漂白液の処理安定性が改良され、具体的には処理タンク等への析出がなく、液のコンタミによる劣化がない、第2には、漂白性能に優れ、迅速処理が可能になる、第3には、カブリ濃度の低減やムラの発生を防止でき、第4には自動現像機のコンパクト化が可能な、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用自動現像機及びハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の自現機の主要部の概略構成図である。

40 【図2】スリット状コーターヘッドの一例を示す断面図である。

【図3】スリット状コーターヘッドの他の一例を示す断面図である。

【図4】実施例2の自現機の主要部の概略構成図である。

【図5】実施例2の自現機のピエゾ式インクジェット方式の線状の供給ヘッドの供給口の配列を示す図である。

【符号の説明】

10 加熱手段

50 11 加熱ドラム

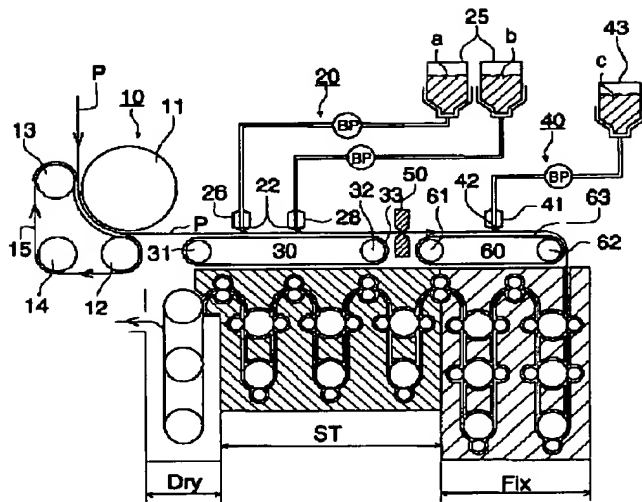
43

44

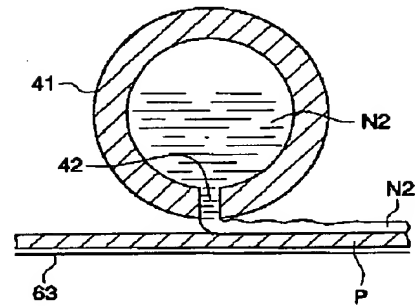
- 1 2 出口側ローラー
 1 3 入口側ローラー
 1 4 圧着ベルト駆動ローラー
 2 0 発色現像液塗布手段
 2 5 処理液容器
 2 6 処理液供給手段
 2 8 処理液供給手段
 3 0 第 2 加熱手段

- 3 1 加熱ローラー
 3 2 駆動ローラー
 3 3 加熱ベルト
 a 第 1 の現像液
 b 第 2 の現像液
 c 漂白液
 P ハロゲン化銀写真感光材料 (感光材料)

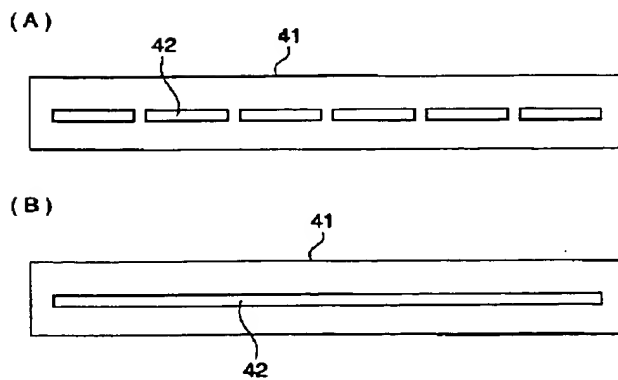
【図 1】



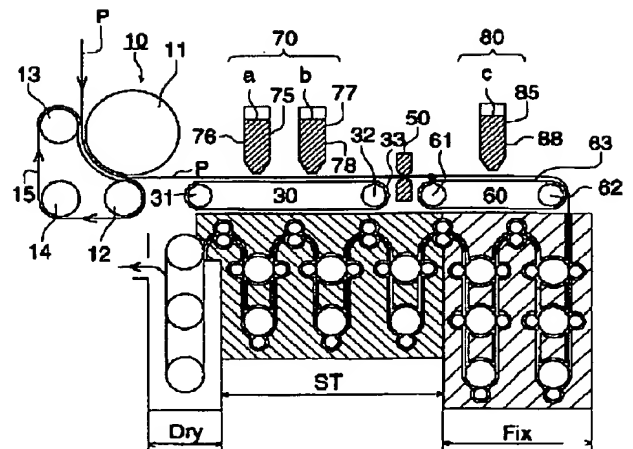
【図 2】



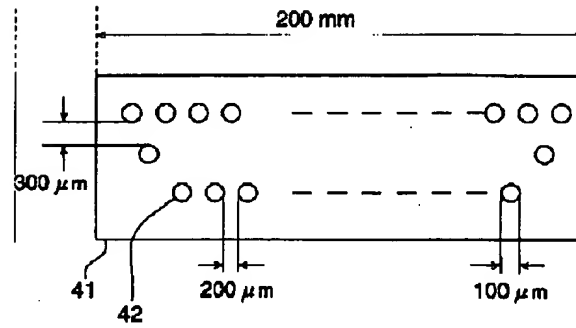
【図 3】



【図 4】



【図 5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.